

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116942
(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.CI. C09K 3/14
H01L 21/304

(21)Application number : 09-280592 (71)Applicant : FUJIMI INC
(22)Date of filing : 14.10.1997 (72)Inventor : INOUE MINORU
NIWANO YUTAKA

(54) ABRASIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an abrasive composition for silicon semiconductor wafers capable of reducing particles adhering to wafer surfaces without lowering the haze level and the surface roughness-improving properties in the mirror polishing of silicon semiconductor wafers.

SOLUTION: An abrasive composition for silicon semiconductor wafers comprises (a) silicon dioxide, (b) water, (c) a water soluble polymeric compound, (d) a basic compound and (e) 0.001–30 wt.%, based on the abrasive composition, of a compound having 1–10 alcoholic hydroxyl groups, or components (a), (b) and (c) and (d') 0.001–30 wt.%, based on the abrasive composition, of a nitrogen– containing basic compound having 1–10 alcoholic hydroxyl groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116942

(43) 公開日 平成11年(1999)4月27日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C 09 K 3/14	5 5 0	C 09 K 3/14 5 5 0 D
		5 5 0 J
		5 5 0 M
H 01 L 21/304	3 2 1	H 01 L 21/304 3 2 1 P

審査請求 未請求 請求項の数16 ○L (全8頁)

(21) 出願番号 特願平9-280592

(22) 出願日 平成9年(1997)10月14日

(71) 出願人 000236702 株式会社フジミインコーポレーテッド 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番 地の1	(72) 発明者 井上 積 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1 番地の1 株式会社フジミインコーポレ テッド内	(72) 発明者 庭野 裕 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1 番地の1 株式会社フジミインコーポレー テッド内	(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
--	--	---	--------------------------

(54) 【発明の名称】研磨用組成物

(57) 【要約】

【課題】シリコン半導体ウェーハの鏡面研磨において、Hazeレベルおよび表面粗さ改善特性を低下させることなく、ウェーハ表面に付着するパーティクルを低減させることができる、シリコン半導体ウェーハ用の研磨用組成物の提供。

【解決手段】下記の(a)～(e)、または(a)～(c)および(d')、を含んでなることを特徴とするシリコン半導体ウェーハの研磨用組成物。

- (a) 二酸化ケイ素
- (b) 水
- (c) 水溶性高分子化合物
- (d) 塩基性化合物
- (e) アルコール性水酸基を1～10個有する化合物
- (d') アルコール性水酸基を1～10個有する含窒素塩基性化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の(a)～(e)を含んでなることを特徴とするシリコン半導体ウェーハの研磨用組成物。

(a)二酸化ケイ素、(b)水、(c)水溶性高分子化合物、(d)塩基性化合物、および(e)アルコール性水酸基を1～10個有する化合物。

【請求項2】二酸化ケイ素が、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、および沈澱法シリカからなる群から選ばれるものの少なくとも1種類である、請求項1に記載の研磨用組成物。

【請求項3】塩基性化合物が、含窒素塩基性化合物から選ばれる化合物の少なくとも1種類である、請求項1～2のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項4】含窒素塩基性化合物が、アンモニア、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン・六水和物、無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン、ジエチレントリアミン、および水酸化テトラメチルアンモニウムからなる群より選ばれる化合物の少なくとも1種類である、請求項3に記載の研磨用組成物。

【請求項5】塩基性化合物が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の、水酸化物、炭酸塩、および炭酸水素塩からなる群から選ばれる化合物の少なくとも1種類である、請求項1～2のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項6】塩基性化合物が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムからなる群から選ばれる化合物の少なくとも1種類である、請求項5に記載の研磨用組成物。

【請求項7】水溶性高分子化合物が、セルロース誘導体およびポリビニルアルコールからなる群から選ばれる化合物の少なくとも1種類である、請求項1～6のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項8】セルロース誘導体が、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチセルロース、ヒドロキシエチルメチセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチセルロース、メチセルロース、エチセルロース、エチルヒドロキシエチセルロース、およびカルボキシメチルエチセルロースからなる群より選ばれる化合物の少なくとも1種類である、請求項7に記載の研磨用組成物。

【請求項9】アルコール性水酸基を1～10個有する化合物が、メタノール、エタノール、プロパンオール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、およびジグリセリンからなる群より選ばれる化合物の少な

くとも1種類である、諸求項1～8のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項10】アルコール性水酸基を1～10個有する化合物の含有量が、研磨用組成物の重量を基準にして0.001～30重量%である、請求項1～9のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項11】下記の(a)～(d)を含んでなることを特徴とするシリコン半導体ウェーハの研磨用組成物。

(a)二酸化ケイ素、(b)水、(c)水溶性高分子化合物、および(d)アルコール性水酸基を1～10個有する含窒素塩基性化合物。

【請求項12】二酸化ケイ素が、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、および沈澱法シリカからなる群から選ばれるものの少なくとも1種類である、請求項11に記載の研磨用組成物。

【請求項13】アルコール性水酸基を1～10個有する含窒素塩基性化合物が、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチル-N、N-ジエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N- β -アミノエチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、およびトリイソプロパノールアミンからなる群から選ばれる化合物の少なくとも1種類である、請求項11～12のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項14】水溶性高分子化合物が、セルロース誘導体およびポリビニルアルコールからなる群から選ばれる化合物の少なくとも1種類である、請求項11～13のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項15】セルロース誘導体が、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチセルロース、ヒドロキシエチルメチセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチセルロース、エチセルロース、エチルヒドロキシエチセルロース、およびカルボキシメチルエチセルロースからなる群より選ばれる化合物の少なくとも1種類である、請求項14に記載の研磨用組成物。

【請求項16】アルコール性水酸基を1～10個有する含窒素塩基性化合物の含有量が、研磨用組成物の重量を基準にして0.001～30重量%である、請求項11～15のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウェーハの表面加工に好適な研磨用組成物に関するものである。

【0002】さらに詳しくは、本発明は、シリコン半導体ウェーハの鏡面研磨において、ウェーハ表面に付着するパーティクルを低減させることができると同時に、優れた研磨表面を形成することが可能な研磨用組成物に関

するものである。

【0003】

【従来の技術】近年のコンピューターを始めとする所謂ハイテク製品の進歩は目覚ましく、これに使用される部品、例えばULSI、は年々高集積化・高速化の一途をたどっている。これに伴い、半導体装置のデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、デバイス形成前のウェーハに要求される無傷性および平滑性は厳しくなってきている。無傷性、平滑性のパラメータとしては、各種表面欠陥、すなわちスクラッチ、LPD (Light Point Defect、詳細後記)、表面粗さ、Hazeレベル、SSS (Sub-Surface Scratch、潜傷とも呼ばれる微細なスクラッチの一種)などが挙げられる。

【0004】LPDとは、ウェーハの表面欠陥を表すもので、COP (Crystal Originated Particle) に起因するものと、ウェーハ表面に付着した異物（以下、「パーティクル」という）に起因するものとがある。

【0005】COPは、シリコンインゴット引き上げ時に発生するシリコン結晶構造上の欠陥であるため除去することは困難である。一方、パーティクルは、ウェーハの工程においてウェーハ表面に付着した砥粒、水溶性高分子化合物等の添加剤、研磨パッド屑、研磨により除去されたシリコンの切り粉、空気中の塵およびその他の異物である。

【0006】一方、Hazeとは、暗室内で鏡面状態のウェーハ表面に強い光束を照射したときに目視で観察できる、光の乱反射により乳白色に見える曇りをいう。また、測定器では、ウェーハに対しレーザ光を射出したときの散乱光を集光し電気信号に変換することで測定されるもので、ウェーハ表面に存在する、表面粗さ計では測定困難な微細な凹凸の代用特性として用いられている。

【0007】代表的な半導体基盤であるシリコンウェーハは、シリコン単結晶インゴットを切断（スライス）してウェーハとしたものを、ラッピングと呼ばれる粗研磨を行い外形成形する。そして、スライスやラッピングによりウェーハ表層部に生じたダメージ層をエッチャリングおよび一次ポリシングにて除去した後、二次ポリシングを行う。そして、一般に二酸化ケイ素、水、塩基性化合物、および水溶性高分子化合物を含む研磨用組成物を使用して最終的な鏡面仕上げであるファイナルポリシングを行った後、洗浄、乾燥することにより製造される。プロセスによっては、二次ポリシングが省略されることや、二次ポリシングとファイナルポリシングの間にさらに研磨工程が追加されることもある。

【0008】上記に代表されるプロセスにより製造されたウェーハ表面に、表面欠陥であるLPDが存在すると、後のデバイス形成工程においてパターン欠陥、絶縁物耐圧不良、イオン打ち込み不良およびその他のデバイス特性の劣化を招来し、歩留まり低下の要因となるた

め、LPDの少ないウェーハまたはウェーハの製造法が検討されているが、従来の方法では十分ではなく、よりLPDの少ないウェーハを得る方法が検討されている。

【0009】このような観点から、従来から、LPDの原因となるパーティクルをウェーハから除去する方法が検討されている。このようなパーティクルを除去する方法については、例えば特開平8-17775号公報には、鏡面研磨後の洗浄工程において使用される水酸化アンモニウム、過酸化水素水および水からなる洗浄液と、それを用いて65～75℃にてウェーハを洗浄する方法が開示されている。また、特開平9-92636号公報には、鏡面研磨後の洗浄工程において使用されるフッ酸、アンモニア水、過酸化水素水および水からなる洗浄液と、それを用いた洗浄方法が開示されている。これら以外にも、パーティクル除去の目的で、洗浄液の組成や、超音波およびその他による洗浄方法、およびこれらを組み合わせたものが種々検討されている。

【0010】しかし、前記したパーティクルを除去する方法は、いずれも鏡面研磨後の洗浄工程において、鏡面研磨後にウェーハ表面に付着したパーティクルを除去しようとするものであり、LPDの発生原因のひとつであるパーティクルの付着を防止しようとするものではなかった。

【0011】また、前記の洗浄によるパーティクルの除去は、洗浄工程に負荷が掛かり、洗浄工程の複雑化、洗浄装置の大型化、洗浄工程のコストアップのみならず、被洗浄物であるウェーハのHazeおよびマイクロラフネスを悪化させたり、COPを拡大、増加せざることがあり、生産性低下の要因となるという問題点があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、シリコン半導体ウェーハの鏡面研磨において、Hazeレベルおよび表面粗さ改善特性を低下させることなく、ウェーハ表面に付着するパーティクルを低減させることができると同時に、優れた研磨表面を形成させることができ可能な研磨用組成物を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

40 <発明の概要>

<要旨>本発明のシリコン半導体ウェーハの研磨用組成物は、下記の(a)～(e)を含んでなること、を特徴とするものである。

(a) 二酸化ケイ素、(b) 水、(c) 水溶性高分子化合物、(d) 塩基性化合物、および(e) アルコール性水酸基を1～10個有する化合物。

【0014】また、本発明のもうひとつのシリコン半導体ウェーハの研磨用組成物は、下記の(a)～(d)を含んでなること、を特徴とするものである。

(a) 二酸化ケイ素、(b) 水、(c) 水溶性高分子化

合物、および(d)アルコール性水酸基を1～10個有する含窒素塩基性化合物。

【0015】<効果>本発明の研磨用組成物は、シリコン半導体ウェーハの鏡面研磨において、Hazeレベルおよび表面粗さ改善特性を低下させることなく、ウェーハ表面に付着するパーティクルを低減させることができる。

【0016】

【発明の具体的説明】

<研磨材>本発明の研磨用組成物の成分の中で主研磨材として用いるのに適当な研磨材は、二酸化ケイ素であり、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、沈澱法シリカ、およびその他の、製造法や性状の異なるものが多種存在する。これらのうち、本発明の研磨用組成物に用いる二酸化ケイ素はコロイダルシリカ、フュームドシリカ、または沈澱法シリカであることが好ましい。

【0017】このうち、コロイダルシリカは、ケイ酸ナトリウムをイオン交換して得られた超微粒子コロイダルシリカを粒子成長させるか、アルコキシランを酸またはアルカリで加水分解することにより製造されるのが一般的である。このような湿式法により製造されるコロイダルシリカは、通常、一次粒子または二次粒子の状態で水中に分散したスラリーとして得られる。

【0018】本発明において、コロイダルシリカを用いる場合、一般的には前記の方法で製造されたものを用いることもできるが、半導体基盤の研磨加工などを意図した場合には金属不純物が敬遠されることが多いので、高純度コロイダルシリカを用いることが好ましい。この高純度コロイダルシリカは、有機ケイ素化合物を湿式で加水分解することにより製造され、金属不純物が極めて少なく、中性領域でも比較的安定であるという特徴を有する。

【0019】また、本発明の研磨用組成物に用いることのできるフュームドシリカは、四塩化ケイ素と酸水素を燃焼させることにより製造されるものである。気相法により製造される、このフュームドシリカは、一次粒子が数個～数十個集まった鎖構造の二次粒子を形成しており、金属不純物の含有量が比較的少ない。このようなフュームドシリカは、例えば、日本エアロジル社より、Aerosolの商品名で市販されている。

【0020】一方、本発明の研磨用組成物に用いることのできる沈澱法シリカは、ケイ酸ナトリウムと酸を反応させることにより製造される含水無晶形二酸化ケイ素である。湿式法により製造される、この沈澱法シリカは、球状一次粒子が、二次、三次にブドウ状に凝集して一つの粒子を形成しており、比表面積および細孔容積が比較的大きい。このような沈澱法シリカは、例えば、シオノギ製薬より、カープレックスの商品名で市販されている。

【0021】二酸化ケイ素は、砥粒としてメカニカルな

作用により被研磨面を研磨するものである。その粒径は、BET法により測定した比表面積から求められる平均的な一次粒子径で一般に0.001～0.5μm、好ましくは0.005～0.2μm、より好ましくは0.01～0.1μm、である。

【0022】二酸化ケイ素の平均粒子経がここに示した範囲を超えて大きいと、研磨された表面の表面粗さが大きかったり、スクラッチが発生したりするなどの問題がある。逆に、ここに示した範囲よりも小さいと、研磨速度が極端に小さく表面粗さ改善特性が悪化してしまい実用的でない。

【0023】研磨用組成物中の研磨材の含有量は、通常、組成物全量に対して一般に0.005～50重量%、好ましくは0.01～30重量%、より好ましくは0.05～10重量%、である。研磨材の含有量が余りに少ないと研磨速度が小さく、表面粗さ改善特性が悪化してしまい、逆に余りに多いと均一分散が保てなくなり、かつ組成物の粘度が過大となって取扱いが困難となることがある。

【0024】<水溶性高分子化合物>本発明の研磨用組成物は、水溶性高分子化合物を含んでなる。研磨直後のウェーハ表面は撥水性を有しており、この状態のウェーハ表面に研磨用組成物、空気中の塵およびその他の異物が付着した場合、組成物中の研磨材や異物が乾燥固化してウェーハ表面に固着し、ウェーハ表面にパーティクルを付着させる原因となる。このため、本発明の研磨用組成物において、水溶性高分子化合物は研磨終了から次工程である洗浄までのわずかな時間にウェーハ表面が乾燥しないようウェーハ表面に親水性を持たせるものである。使用する水溶性高分子化合物は、組成物中に溶存していることが必要である。

【0025】用いる水溶性高分子化合物は、本発明の効果を損なわないものであれば特に限定されないが、一般に、分子量が100,000以上、好ましくは1,000,000以上、の水溶性基を有する高分子化合物である。ここでいう水溶性基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、およびその他が挙げられる。このような水溶性高分子化合物は、具体的には、セルロース誘導体およびポリビニルアルコールの少なくとも1種類であることが好ましい。また、セルロース誘導体は、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、およびカルボキシメチルエチルセルロースからなる群より選ばれる化合物の少なくとも1種類であることが好ましい。一方、ポリビニルアルコールは、平均重合度が200～3,000、けん化度70～100%、の水溶性高分子化合物であることが好ましい。これらの水溶

性高分子化合物は任意の割合で併用することもできる。

【0026】本発明の研磨用組成物の水溶性高分子化合物の含有量は、用いる水溶性高分子化合物の種類により異なるが、研磨用組成物の全量に対して、好ましくは0.001～10重量%、さらに好ましくは0.003～3重量%、より好ましくは0.005～0.3重量%である。水溶性高分子化合物の添加量が前記範囲を超えて過度に多いと、組成物の粘度が過大となり、研磨パッドから組成物の廃液の排出性が悪化することがある。逆に余りに少ないと、研磨後のウェーハの親水性が悪くなり、パーティクルが付着しやすくなる傾向にある。

【0027】<塩基性化合物>本発明の研磨用組成物は、塩基性化合物を含んでなる。本発明の研磨用組成物において、塩基性化合物は研磨促進剤として、ケミカルな作用により研磨作用を促進するものである。使用する塩基性化合物は、組成物中に溶存していることが必要である。

【0028】用いる塩基性化合物は、本発明の効果を損なわないものであれば特に限定されないが、(1)含窒素塩基性化合物から選ばれる化合物の少なくとも1種類、あるいは(2)アルカリ金属およびアルカリ土類金属の、水酸化物、炭酸塩、および炭酸水素塩からなる群から選ばれる化合物の少なくとも1種類、のいずれかであることが好ましい。具体的には、(1)アンモニア、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン・六水和物、無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン、ジエチレントリアミン、および水酸化テトラメチルアンモニウム、(2)水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムが挙げられる。これらの塩基性化合物は任意の割合で併用することもできる。また、上記の塩基性化合物については、不純物金属イオンが極めて少ない高純度のものを使用することにより、さらに研磨用組成物中に不純物金属イオンを減少させることができるので好ましい。

【0029】本発明の研磨用組成物の塩基性化合物の含有量は、用いる塩基性化合物の種類により異なるが、通常、組成物全量に対して、好ましくは0.001～30重量%、さらに好ましくは0.005～10重量%、より好ましくは0.01～5重量%である。塩基性化合物の添加量を増量することで研磨速度が大きくなり、表面粗さ改善特性が向上する傾向があるが、過度に多いと研磨用組成物としてのケミカル作用が強くなりすぎて、強いエッティング作用によりウェーハ表面にピット等の表面欠陥が生じたり、研磨材である砥粒の分散安定性が失

われて沈殿物が生じることがある。逆に余りに少ないと、研磨速度が小さく、表面粗さ改善特性が悪化したり、研磨用組成物にゲル化が生じたり、均一分散が保たなくなり、かつ組成物の粘度が過大となって取扱いが困難となることがある。

【0030】<アルコール性水酸基を有する化合物>本発明の研磨用組成物は、アルコール性水酸基を1～10個有する化合物を含んでなる。このような化合物の研磨機構に対する作用のメカニズムは不明であるが、このような化合物を用いることにより、シリコン半導体ウェーハの研磨時におけるパーティクルの付着が飛躍的に改良される。ここで使用する化合物は、組成物中に溶存していることが必要である。

【0031】本発明の研磨用組成物に用いる、アルコール性水酸基を1～10個有する化合物は、本発明の効果を損なわないものであれば特に限定されないが、アルコール性水酸基を1～7個有するものが好ましく、アルコール性水酸基を1～4個有するものがより好ましい。また、そのような化合物の分子量は、一般に1,000以下、好ましくは600以下、さらに好ましくは300以下である。このような化合物は、具体的には、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、およびジグリセリンからなる群より選ばれる化合物の少なくとも1種類であることが特に好ましい。これらの化合物は任意の割合で併用することもできる。なお、アルコール性水酸基を有する化合物として、例えば、アミノアルコールを用いることもできる。このような化合物は、前記の塩基性化合物としても作用することのできるものであり、本発明の研磨用組成物においては、アルコール性水酸基を有する化合物として用いることも、塩基性化合物として用いることもできる。このアミノアルコールは後述するアルコール性水酸基を有する含窒素塩基性化合物であり、本発明の第2の態様において、第1の態様における塩基性化合物およびアルコール性水酸基を1～10個有する化合物の代わりに用いることのできるものもある。

【0032】本発明の研磨用組成物のアルコール性水酸基を有する化合物の含有量は、用いる化合物の種類により異なるが、研磨用組成物の全量に対して、好ましくは0.001～30重量%、さらに好ましくは0.003～3重量%、より好ましくは0.005～1重量%である。アルコール性水酸基を有する化合物の添加量が前記範囲を超えて過度に多いと、ウェーハと組成物を含んだ研磨パッド間の研磨抵抗が小さくなることすべりが生じ、研磨速度が小さくなり粗さ改善特性が悪化してしまう。逆に余りに少ないと、研磨後のウェーハにパーティクルが付着しやすくなる傾向にある。

【0033】<アルコール性水酸基を有する含窒素塩基性化合物>本発明の研磨用組成物は、第2の態様におい

て、前記の塩基性化合物と前記のアルコール性水酸基を有する化合物の2種類の化合物のかわりに、双方の性質を合わせ持った化合物、すなわちアルコール性水酸基を有する含窒素塩基性化合物、を含んでなる。

【0034】そのような塩基性化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-(β -アミノエチル)エタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、およびトリイソプロパノールアミンが挙げられる。これらの化合物は任意の割合で併用することが可能である。このようなアルコール性水酸基を有する含窒素塩基性化合物は、前記の塩基性化合物と前記のアルコール性水酸基を有する化合物との、2種類の化合物の双方の性質を合わせ持っているが、さらに前記の塩基性化合物、および(または)前記のアルコール性水酸基を有する化合物を必要に応じて併用することもできる。

【0035】<研磨用組成物>本発明の研磨用組成物は、前記の各添加剤を水に溶解または分散させることにより調製する。例えば、まず、二酸化ケイ素を所望の含有率で水に混合し、分散させ、そこへ塩基性化合物を添加する。そして、予め水等で溶解または膨潤させた水溶性高分子化合物とアルコール性水酸基を有する化合物を添加することにより調製する。二酸化ケイ素はこの組成物中に均一に分散して懸濁液となり、研磨用組成物が形成される。これらの成分を水中に分散または溶解させる方法は任意であり、例えば、翼式攪拌機で攪拌したり、超音波分散により分散させる。

【0036】また、これらの各成分の混合順序は任意であり、二酸化ケイ素の分散と、塩基性化合物、水溶性高分子化合物またはアルコール性水酸基を有する化合物の溶解のいずれを先に行ってもよく、またこれら全部を同時に行っててもよい。なお、研磨材としてフュームドシリカを用いた場合は、水溶性高分子化合物としてセルロース誘導体を用いると組成物がゲル化する場合があるので注意が必要である。

【0037】上記の研磨用組成物の調製に際しては、製品の品質保持や安定化を図る目的や、被加工物の種類、加工条件およびその他の研磨加工上の必要に応じて、各種の公知の添加剤をさらに加えてもよい。

【0038】すなわち、さらに加える添加剤の好適な例*

表1

例	塩基性化合物	添加量	アルコール性水酸基を	
			1~10個有する化合物	添加量
実施例1	アンモニア(29%溶液)	30cc	エタノール	20cc
実施例2	N-(β -アミノエチル)エタノールアミン	2cc	エタノール	20cc

*としては、下記のものが挙げられる。

(イ) 界面活性剤、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、およびその他、(ロ) 有機ポリアニオン系物質、例えばリグニンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、およびその他、(ハ) キレート剤、例えばジメチルグリオキシム、ジチゾン、オキシン、アセチルアセトン、グリシン、EDTA、NTA、およびその他。

【0039】また、本発明の研磨用組成物に対して、そこに含まれる二酸化ケイ素、塩基性化合物、水溶性高分子化合物およびアルコール性水酸基を有する化合物を、前記した用途以外の目的で、例えば研磨材の沈降防止のために、さらなる添加剤として用いることも可能である。

【0040】本発明の研磨用組成物は、比較的高濃度の原料として調製して貯蔵または輸送などをし、実際の研磨加工時に希釈して使用することもできる。前述の好ましい濃度範囲は、実際の研磨加工時のものとして記述したものであり、このような使用方法をとる場合、貯蔵または輸送などをされる状態においてはより高濃度の溶液となることは言うまでもない。また、取り扱いの観点から、そのような濃縮された形態で製造されることが好ましい。なお、研磨用組成物について前述した濃度などは、このような製造時の濃度ではなく、使用時の濃度を記載したものである。

【0041】以下は、本発明の研磨用組成物を例を用いて具体的に説明するものである。なお、本発明は、その要旨を超えない限り、以下に説明する諸例の構成に限定されるものではない。

30 【0042】

【発明の実施の形態】

<研磨用組成物の内容および調製>まず、研磨材として高純度コロイダルシリカ(一次粒子径0.035μm、二次粒子径0.07μm)を攪拌機を用いて水に分散させて、研磨材濃度5重量%の研磨材分散液を調製した。次いで、予め水で膨潤させておいた、前記研磨材分散液の重量を基準にして0.5重量%のヒドロキシエチルセルロースを添加し、スラリーを調製した。そして、前記スラリーに、表1に記載した量の塩基性化合物および/またはアルコール性水酸基を1~10個有する化合物を添加して、実施例1~10および比較例1~3の試料を調製した。

40 【0043】

11			12	
実施例3	N-(β-アミノエチル)エタノールアミン	2cc	---	---
実施例4	アンモニア(29%溶液)	30cc	メタノール	20cc
実施例5	アンモニア(29%溶液)	30cc	プロピレングリコール	20cc
実施例6	アンモニア(29%溶液)	30cc	グリセリン	20cc
実施例7	ピペラジン・六水和物	4g	エタノール	20cc
実施例8	水酸化カリウム	4g	エタノール	20cc
実施例9	炭酸アンモニウム	4g	エタノール	20cc
実施例10	エチレンジアミン	4g	エタノール	20cc
比較例1	アンモニア(29%溶液)	30cc	---	---
比較例2	ピペラジン・六水和物	4g	---	---
比較例3	水酸化カリウム	4g	---	---

【0044】<試験用ウェーハの作成>外径約300mmのセラミックプレートに、エッキング上がりのP型5インチ・シリコンウェーハ(結晶方位<100>)3枚*

*をほぼ均等に貼り付け、下記条件にて研磨することで試験用のウェーハを作成した。

条件

研磨機	片面研磨機(定盤径810mm)、4ヘッド
荷重	350g/cm ²
定盤回転数	87 r.p.m
研磨パッド	BELLATRIX K0013(鐘紡(株)製)
研磨用組成物	Compo 50AD (株)フジミインコーポレーテッド製
希釈率	1:19純水
組成物の供給量	6,000cc/分(リサイクル)
研磨時間	30分

【0045】<研磨試験>次に、前記試験用ウェーハを使用して、実施例1~10および比較例1~3の試料に※

※による研磨試験を行った。条件は以下の通りである。

条件

研磨機	片面研磨機(定盤径810mm)、4ヘッド
荷重	100g/cm ²
定盤回転数	60 r.p.m
研磨パッド	Surfino 000 (株)フジミインコーポレーテッド製
希釈率	1:39純水
組成物の供給量	100cc/分
研磨時間	8分

【0046】研磨開始後、2分経過した時点で一旦研磨を中断し、ウェーハをプレートより取り外し、SC-1洗浄、乾燥を行った後、ウェーハの表面粗さを測定した。

表面粗さ(Ra)は、測定器TOPO-3D(WYK社(米国)製)を使用し、ヘッド40倍にて測定した。表面粗さを測定した後、再度ウェーハをプレートに貼り付け、さらに2分間、計4分間研磨し、再度SC-1洗浄を行い、乾燥後、上記と同様にしてウェーハの表面粗さを測定した。そして、再度ウェーハをプレートに貼り付け、さらに4分間、計8分間研磨し、ウェーハをプレートより取り外し、SC-1洗浄を行った後、乾燥させた。そして、上記と同様にしてウェーハの表面粗さを測定した。

【0047】上記のようにして測定された、研磨開始後

2分、4分および8分後のウェーハの表面粗さを、試験用に作成したウェーハの表面粗さで除することにより、表面粗さ改善特性を求めた。

【0048】半導体ウェーハの研磨において、研磨速度の代用値として表面粗さの改善特性がある。これは、研磨前のウェーハの表面粗さ(一般的にはRa値)が、目的の表面粗さに達するまでにどれくらいの時間を要するかを表すものであり、研磨時間の経過とともに表面粗さの推移を求めて、研磨速度の代用値とすることもある。半導体ウェーハの研磨量は極めて少ないため、このような代用値が用いられる。

【0049】次に、LS-6000(株)日立電子エンジニアリング製)を使用し、光電子倍増管電圧700Vにて、0.13μm以上のパーティクル個数を測定

し、その数値を測定したウェーハの枚数で除することにより、ウェーハ一枚あたりの平均パーティクル個数を求めた。

【0050】同様に、LS-6000（（株）日立電子エンジニアリング製）を使用し、光電子倍増管電圧90*

表2

例	パーティクル (個)	Haze レベル	表面粗さ改善特性 (%)		
			2分	4分	8分
実施例1	39	41	95	87	78
実施例2	34	38	95	88	79
実施例3	41	42	94	85	77
実施例4	38	41	94	86	78
実施例5	37	39	94	85	77
実施例6	40	40	96	90	80
実施例7	41	41	95	87	77
実施例8	47	41	95	88	79
実施例9	50	39	96	89	80
実施例10	42	40	94	86	77
比較例1	124	40	95	89	78
比較例2	131	43	97	90	80
比較例3	141	42	96	89	79

【0053】表2に示した結果より、本発明の研磨用組成物は、従来のアルコール性水酸基を有する化合物を使用しない研磨用組成物に比べて、パーティクルが低減されていることがわかる。

【0054】なお、上記の表2において記載しなかったが、これらの試験で用いたウェーハの研磨済加工面の親水性については、実施例、比較例ともに良好であった。

【0055】

【発明の効果】本発明の研磨用組成物は、シリコン半導体ウェーハの鏡面研磨において、Hazeレベルおよび表面粗さ改善特性を低下させることなく、ウェーハ表面に付着するパーティクルを低減させることができることは、【発明の概要】の項に前記したとおりである。